

13.09.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

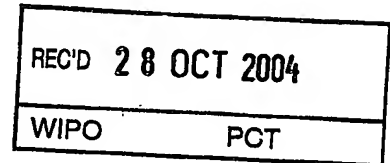
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 9 9 6 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 1 9 9 6 8]

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

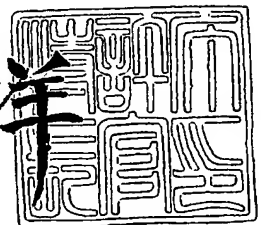


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 9 7 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050051
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 2/16
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 中島 潤二
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 大島 積
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072431
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石井 和郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117972
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河崎 眞一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066936
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0114078

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

- (a) 複合リチウム酸化物からなる正極、
- (b) リチウムを保持しうる材料からなる負極、
- (c) セパレータ、
- (d) 非水溶媒からなる電解液、および
- (e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に形成され、前記表面に接着された多孔膜層、を具備するリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜層は、絶縁性フィラーおよび結着剤 A からなり、前記フィラーは、表面において塩基性を示すとともに BET 比表面積が $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記結着剤 A は、非水溶性であるとともに 250°C 未満の結晶融点および 250°C 未満の分解開始温度を有さず、

前記負極が、結着剤 B および水溶性高分子からなる増粘剤を含み、前記結着剤 B は、スチレン単位およびブタジエン単位を含むゴム性状高分子からなるリチウムイオン二次電池

【請求項 2】

絶縁性フィラーが、 250°C 以上の耐熱性を有する請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記結着剤 A が、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子からなる請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回されている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記絶縁性フィラーが、アルミナからなり、前記絶縁性フィラーと前記結着剤 A との合計に占める前記絶縁性フィラーの含有率が、50 重量%以上 99 重量%以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記多孔膜層の厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記セパレータの厚みが、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電子的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータが介在している。リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが用いられている。

【0003】

しかしながら、これら樹脂シートからなるセパレータは、概して低温で収縮しやすく、内部短絡を起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時（釘刺し試験時）、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらなる反応熱を発生させ、異常過熱を促進する可能性がある。

【0004】

そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるために、樹脂シートからなるセパレータの表面に、無機粒子を含む多孔膜層を形成する技術が提案されている（特許文献1、2参照）。

また、ガラス転移点の低い樹脂からなる多孔膜層を電極上に形成する技術が提案されている（特許文献3参照）。

さらに、目的は異なるが、アルミナなどの無機粒子および水溶性高分子からなる保護層を電極上に形成する技術が提案されている（特許文献4）。

【0005】

なお、表面に塩基性サイトを有するフィラーと、酸性基を有する高分子とが混在すると、高分子の酸性基がフィラーの塩基性サイトと結合することが一般に知られている（非特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2001-319634号公報

【特許文献2】特開2002-8730号公報

【特許文献3】特開平11-144706号公報

【特許文献4】特開平9-147916号公報

【非特許文献1】「機能性フィラーの開発技術」、株式会社シーエムシー、p.37-47

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1、2の提案においては、多孔膜層が樹脂シートからなるセパレータの表面に形成されているため、セパレータが収縮すると、これに伴って多孔膜層も収縮するという欠点を有する。これらの技術は、そもそもリチウムデンドライトの成長抑制や高率放電特性の向上を目的としたものであり、内部短絡や釘刺し時の安全性を保障し得るものではない。

【0007】

また、特許文献3の提案は、短絡発熱時にガラス転移点の低い樹脂を軟化させて、シャットダウン効果を発現させることを意図したものである。この提案の場合、例えば釘刺し試験では、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超えてしまい、樹脂の軟化が進み過ぎたり、焼失したりする。その結果、多孔膜層が変形して、異常過熱を引き起こす場合がある。従って、樹脂のシャットダウン機構は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。

【0008】

特許文献4においては、保護層が、耐熱性に優れる無機粒子およびポリアクリル酸誘導体、セルロース誘導体などの水溶性高分子を含むため、短絡発熱時における保護層自体の変形抑止は期待できる。

【0009】

しかし、リチウムイオン二次電池の負極には、現在一般的にスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)からなるゴム性状高分子もしくはその変性体を結着剤として用いることが多い。ゴム性状高分子およびその変性体は、従来より結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン(PVDF)などよりも、使用量が少量で済み、負極によるリチウムイオンの受入れ性が向上するためである。

【0010】

負極合剤層を芯材(銅箔など)に担持させるために、ゴム性状高分子やその変性体からなる結着剤を負極合剤ペーストに含ませる場合、通常は、水溶性高分子からなる増粘剤を結着剤と併用する必要がある。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が主流である。このような負極に、特許文献4の水溶性高分子を含む保護層を塗布した場合、負極中の増粘剤が、乾燥前の保護層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形するという不具合が生じる。変形を免れた負極は実用に供するものの、生産歩留が大幅に低下するため、特許文献4の技術は実用に適さない。

【0011】

また、捲回型極板群を具備する電池を作製する場合、極板が可撓性を要することから、近年は、結着剤としてゴム性状高分子を用いることが一般的になってきている。しかしながら、ゴム性状高分子は、一般的に酸性基を有する。ゴム性状高分子以外の樹脂であっても、電池内で酸化もしくは還元されて、酸性基を生成するものが多いが、ゴム性状高分子は特に酸性基を保有し易い。この酸性基が、電池内でリチウムイオンを捕捉すると、所望の電池性能が得られず、同時にゴム性状高分子自体の寿命を短くさせる結果となる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、耐熱性に優れた多孔膜層を、従来の樹脂シートからなるセパレータと併用するとともに、十分な安全性を確保することを目的とする。本発明は、また、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極を用いる場合に、負極の変形を抑制することを目的とする。

【0013】

すなわち、本発明は、

- (a) 複合リチウム酸化物からなる正極、
- (b) リチウムを保持しうる材料からなる負極、
- (c) セパレータ、
- (d) 非水溶媒からなる電解液、および
- (e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に形成され、前記表面に接着された多孔膜層、を具備するリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜層は、絶縁性フィラーおよび結着剤Aからなり、前記フィラーは、表面において塩基性を示すとともにBET比表面積が $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記結着剤Aは、非水溶性であるとともに 250°C 未満の結晶融点および 250°C 未満の分解開始温度を有さず、

前記負極が、結着剤Bおよび水溶性高分子からなる増粘剤を含み、前記結着剤Bは、スチレン単位およびブタジエン単位を含むゴム性状高分子からなるリチウムイオン二次電池に関する。

【発明の効果】

【0014】

多孔膜層が、正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、その表面に接着されることにより、発熱により樹脂シートからなるセパレータとともに多孔膜層が収縮するという特許文献1、2の提案における懸念を回避できる。

【0015】

また、本発明においては、多孔膜層に用いる結着剤Aの熱分解や熱変形に対する耐性が向上しているため、樹脂の軟化や焼失による多孔膜層の変形という特許文献3の提案における懸念を回避できる。

【0016】

また、結着剤Aが、非水溶性であるため、これを水溶性の増粘剤を含む高性能負極と組み合わせても、負極の変形による歩留低下という特許文献4の提案における懸念を回避できる。

【0017】

さらに、表面に塩基性サイトを有するフィラーを用いる場合、ゴム性状高分子の酸性基が塩基性サイトと結合する。この現象により、フィラーと結着剤とのブロック体が形成されることから、リチウムが酸性基により捕捉される現象が抑制され、電池特性が所望するよりも低くなったり、ゴム性状高分子自体の寿命が短くなるという問題を回避できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明に係る多孔膜層は、以下に詳述する正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、その表面に接着していなければならない。

多孔膜層をセパレータ上に形成した場合、先述のように、多孔膜層自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡部に起因する多量の発熱によってセパレータとともに多孔膜層が収縮する、という欠点を回避することができない。

【0019】

また、多孔膜層単独をシート状に成形しようとするれば、シート形状を保持する観点から、その厚みを相当に大きくする必要がある上、多量の結着剤を必要とする。従って、電池特性および設計容量の観点から、多孔膜層単独からなるシートは実用性に乏しい。

【0020】

前記多孔膜層は、絶縁性フィラーおよび結着剤Aからなる。

結着剤Aは、非水溶性である必要がある。その理由は、先述のように、高性能負極の殆どがセルロース系樹脂などの水溶性高分子を増粘剤として含む点にある。多孔膜層に水溶性の結着剤を用いる場合、多孔膜層の原料を水に溶解または分散させる必要があるため、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤する。その結果、負極が変形し、歩留が大幅に低下するという不具合を引き起こす。

なお、ここで「結着剤Aが非水溶性である」とは、結着剤Aを水と混合しても、実質的に均一な溶液が、得られないことを意味する。逆に、結着剤Aは、有機溶媒に均一に溶解するものであることが望ましい。

【0021】

結着剤Aは、複数種の組み合わせであってもよい。ただし、そのうちの少なくとも1種は、250℃未満の結晶融点および250℃未満の分解開始温度のいずれをも有さないことが必須となる。結着剤Aは、非結晶性のもの（結晶融点を有さず、250℃以上の分解開始温度を有するもの）であることが特に好ましい。

【0022】

その理由は、先述のように、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超える点にある。このような高温においては、結晶性であって結晶融点が250℃未満の結着剤や、非結晶性であって分解開始温度が250℃未満の結着剤は、過度の軟化や焼失を起こし、多孔膜層を変形させる。そして、釘が正負極を貫き、異常過熱を引き起こすことになる。

【0023】

結着剤Aは、ゴム弾性を有することが好ましい。ゴム弾性を有する結着剤含む多孔膜層は、耐衝撃性に優れるためである。ゴム弾性を有する結着剤を用いると、特に、正極と負極とをセパレータを介して捲回する際に、ひび割れなどが生じにくい。そのため、捲回型極板群を具備する電池の生産歩留を高く維持することができる。そのような結着剤の好ましい一

例として、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を挙げることができる。また、このようなゴム性状高分子のうち、商業的入手が可能な商品として、日本ゼオン（株）製の BM-720H などの変性アクリロニトリルゴムを挙げることができる。

一方、結晶性を有する結着剤を含む硬い多孔膜層の場合、捲回型電池の製造工程において、ひび割れなどが生じることが懸念される。

【0024】

多孔膜層に用いられる絶縁性フィラーは、結着剤 A と同程度の耐熱性を有することが好ましく、250℃以上でも熱的に安定であることが望まれる。また、絶縁性フィラーは、リチウムイオン電池の使用環境下で電気化学的にも安定であることが望まれる。また、絶縁性フィラーは、多孔膜層の原料のペースト化（塗料化）に適した材料であることが好ましい。

【0025】

絶縁性フィラーの BET 比表面積は、極板群への電解液の注液を容易にするとともに、電池性能および寿命を向上させる観点から、 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である必要がある。BET 比表面積が $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満になると、結着剤 A とフィラーとの結合性が低下し、多孔膜層の強度が弱くなり、特に捲回型極板群の作製に際しては、不良発生の原因となる。また、フィラーの凝集を抑制し、多孔膜層の原料のペースト（塗料）の流動性を好適化する観点から、BET 比表面積は大き過ぎず、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

また、絶縁性フィラーの比重は、多孔膜層の原料ペースト（塗料）の練合時間を短縮する観点から、 $0.3 \sim 5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。さらに、絶縁性フィラーの平均粒径は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0026】

ここで、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子は、通常は酸性基を有する。リチウムイオン二次電池においては、前記酸性基がリチウムイオンを捕捉すると、電池特性が損なわれる。従って、ゴム性状高分子の酸性基をできるだけ低減させることが好ましい。ゴム性状高分子の酸性基は、絶縁性フィラーの表面と結合させることが可能である。

【0027】

一方、絶縁性フィラーのなかには、表面において塩基性を示すものがある。絶縁性フィラーが、表面に塩基性を示すサイトを有する場合、ゴム性状高分子の酸性基と絶縁性フィラーの表面との結合力が高められる。塩基性を示すサイトとしては、アルミニウムイオン等のカチオンに由来するものなどが挙げられる。また、絶縁性フィラーの表面の pH は 7 より大きく、12 以下であることが好ましい。

【0028】

前記絶縁性フィラーと前記結着剤 A との合計に占める前記絶縁性フィラーの含有率が、50 重量%以上 99 重量%以下であることが好ましい。絶縁性フィラーの含有率が、50 重量%未満では、結着剤の量が過多となり、アルミナ粒子間の隙間により構成される細孔構造の制御が困難になる。また、絶縁性フィラーの含有率が、99 重量%をこえると、結着剤の量が過少となり、多孔膜層の極板表面に対する密着性が低下する。その結果、多孔膜層の脱落により、短絡防止機能が小さくなる。

【0029】

上記の条件を満足する絶縁性フィラーとして、 α -アルミナがあげられる。また、絶縁性フィラーには、アルミナの他、酸化チタン等の無機フィラーや、ポリフェニレンサルファイド (PPS) 等の有機フィラーなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、異種の絶縁性フィラーからなる複数の多孔膜層を積層しても良い。特にメディアン径の異なる 2 種以上のフィラーを混合して用いることにより、緻密な多孔膜層を得ることが可能となる。

【0030】

多孔膜層の厚みは、特に限定されないが、多孔膜層による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが

好ましい。この場合、現在、一般的に用いられているセパレータの厚さと多孔膜層の厚さとの総和を、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ に制御することが可能である。

【0031】

セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0032】

負極は、少なくとも負極活物質と結着剤Bを含む。

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。

【0033】

前述のようにリチウムイオン受け入れ性を向上させる観点から、結着剤Bとしては、スチレン単位およびブタジエン単位含むゴム性状高分子が用いられる。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、SBRの変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。

【0034】

結着剤Bは、水溶性高分子からなる増粘剤と併用する必要がある。ここで、水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にカルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

増粘剤と結着剤Bとを併用する場合、負極活物質100重量部あたりの結着剤Bの量は、0.1～5重量部、増粘剤の量は0.1～5重量部であることが好ましい。

【0035】

正極は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤を含む。

正極活物質としては、複合酸化物を挙げることができる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。

【0036】

正極に用いる結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、変性アクリロニトリルゴム粒子(日本ゼオン(株)製のBM-500Bなど)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド(PEO)、変性アクリロニトリルゴム(日本ゼオン(株)製のBM-720Hなど)などと組み合わせて用いることが好ましい。PVDFは、単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

【0037】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いて良い。

【0038】

非水溶媒からなる電解液には、 LiPF_6 、 LiBF_4 などの各種リチウム塩を溶質として用いることができる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

【0039】

正極および／または負極上に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート(VC)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、VCやCHBの変性体などを用いることもできる。

【0040】

セパレータは、リチウムイオン電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、

特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のオレフィン系樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

【0041】

《比較例1》

(a) 正極の作製

コバルト酸リチウム 3 kg と、結着剤としての呉羽化学（株）製の PVDF # 1320（PVDF を 12 重量% 含む N-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液）1 kg と、アセチレンブラック 90 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを 15 μ m 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを 160 μ m に制御した。その後、円筒型電池（品番 18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

【0042】

(b) 負極の作製

人造黒鉛 3 kg と、日本ゼオン（株）製の BM-400B（結着剤 B としてのスチレン-ブタジエン共重合体（ゴム粒子）を 40 重量% 含む水性分散液）75 g と、増粘剤としての CMC 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを 10 μ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 180 μ m に制御した。その後、円筒型電池（品番 18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

【0043】

(c) 電解液の調製

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比 2 : 3 : 3 で含む混合溶媒に、LiPF₆ を 1 mol/L の濃度で溶解し、さらにビニレンカーボネート（VC）を 3 重量% 添加して、電解液を調製した。

【0044】

(d) 電池の組み立て

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、20 μ m 厚のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0045】

《比較例2》

(a) 多孔膜層の原料ペーストの調製

絶縁性フィラーとしての住友化学工業（株）製の AKP50（メディアン径 0.1 ~ 0.3 μ m の α -アルミナ）を 970 g と、日本ゼオン（株）製の BM-720H（結着剤 A としてのアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を 8 重量% 含む NMP 溶液）37.5 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜層の原料ペーストを調製した。

【0046】

(b) 電池の組み立て

多孔膜層の原料ペーストを、ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータの両面に塗布し、乾燥して、セパレータの表面に接着された片面あたりの厚さ 5 μ m の多孔膜層を形成した。こうして得られた多孔膜層を有するセパレータを用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0047】

ここで、絶縁性フィラーおよび結着剤Aの物性評価方法について説明する。

【1】絶縁性フィラーのpH

pH測定には、煮沸抽出ガラス電極測定法を用い、JIS R6129-1976およびJIS 28802-1984に基づいて測定を実施した。また、大塚電子(株)のELS-8000(pHタイトレーション装置)によるpH測定も実施した。

【0048】

【2】絶縁性フィラーのBET比表面積

BET比表面積の測定は、直読式比表面積測定装置を用いて、BET一点法に基づいて実施した。まず、0.5~1gの絶縁性フィラーの試料をガラスセルに入れ、窒素とヘリウムの混合キャリアガス(体積比 $N_2:H_e=30:70$)流通下で、250℃で20~30分間クリーニングを実施した。次いで、液体窒素で絶縁性フィラーの試料を冷却しながら、キャリアガス中の N_2 を吸着させた。その後、絶縁性フィラーの試料を室温まで昇温させ、 N_2 の脱着量を熱伝導型検出器で検出し、脱着量に対応する表面積と測定後の試料質量とから、比表面積を算出した。算出には、ユアサイオニクス(株)製のNOVA 2000を用いた。

【0049】

【3】絶縁性フィラーの耐熱性

絶縁性フィラーの試料の示差走査熱量測定(DSC:differential scanning calorimetry)および熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA:thermogravimetry-differential thermal analysis)を行い、DSC測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度により耐熱性を評価した。

【0050】

【4】結着剤Aの結晶融点もしくは分解開始温度

結着剤Aの試料のDSC測定およびTG-DTA測定を行い、DSC測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度を、結晶融点もしくは分解開始温度とした。

【0051】

【5】結着剤Aと水との親和性

常温常圧下で、水に対する結着剤Aの溶解度を測定し、溶解度が1重量%以下の場合を、「非水溶性」とであると判断した。

【0052】

以下に、AKP50(α -アルミナ)の物性を示す。

<1> 表面の塩基性: pH=9

<2> BET比表面積: 約10m²/g

<3> 耐熱性: 250℃以上

以上のように、AKP50に付いてはpH=9であったことから、AKP50が表面に塩基性サイトを有していることが確認された。

また、AKP50は α -アルミナであり、 α -アルミナの耐熱性は250℃以上であることが知られている。

【0053】

以下に、BM-720H(アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子)の物性を示す。

<1> 結晶融点: なし(非結晶性)

<2> 分解開始温度: 320℃

<3> 水との親和性: 非水溶性

【0054】

《実施例1》

上記の多孔膜層の原料ペーストを、正極フープの両面に塗布し、乾燥して、正極の表面に接着された片面あたりの厚さが5 μ mの多孔膜層を形成した。こうして得られた多孔膜層を有する正極を用いたこと以外、比較例1と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次

電池を作製した。

【0055】

《実施例 2～8》

上記の多孔膜層の原料ペーストを、負極フープ上に塗布し、乾燥して、片面あたり 0.5 μm 、1 μm 、5 μm 、10 μm 、15 μm 、20 μm または 30 μm の厚さの多孔膜層を負極の表面に接着された状態で形成した。こうして得られた多孔膜層を有する負極を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0056】

《実施例 9～14》

ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータの厚みを、8 μm 、10 μm 、15 μm 、25 μm 、30 μm または 40 μm としたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり 5 μm である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0057】

《実施例 15～20》

絶縁性フィラーと結着剤 A との合計に占める絶縁性フィラーの含有率を、30 重量%、50 重量%、70 重量%、90 重量%、95 重量% または 99 重量% としたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり 5 μm である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0058】

《比較例 3～4》

結着剤 A として、BM-720H の代わりに、水溶性の CMC または非水溶性の P V D F (結晶融点 174℃) を用いて多孔膜層の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり 5 μm である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0059】

なお、CMC を用いた比較例 3 においては、原料ペーストの分散媒として、NMP の代わりに水を用いた。

CMC は、結晶融点を有さず、非結晶性であり、分解開始温度は 245℃ であった。

P V D F の結晶融点および分解開始温度は、それぞれ 174℃ および 360℃ であった。

。

【0060】

《実施例 21》

AKP50 (0.1～0.3 μm のメディアン径を有する α -アルミナ) の代わりに、同様のメディアン径を有するチタニア (酸化チタン) を用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり 5 μm である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0061】

チタニアには、富士チタン工業 (株) 製の TA300 (アナターゼ型) を用いた。チタニアの BET 比表面積は 8 m^2/g 、チタニア表面の pH=8 であった。

ポリエチレンビーズの耐熱性は 250℃ 未満であり、BET 比表面積は 10 m^2/g 、ビーズ表面の pH=6 であった。

【0062】

《実施例 22》

AKP50 の代わりに、大日本インキ化学工業 (株) 製のリニア型 PPS (ポリフェニレンスルフィド、メディアン径 0.5 μm) を用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり 5 μm である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

PPS の表面の pH=7.4～8 であり、BET 比表面積は 7.4 m^2/g であった。
また、PPS は 250℃ 以上の耐熱性を有する (融点 280℃)。

【0063】

《実施例 23》

AKP50の代わりに、住友化学工業（株）製のAA2（アルミナZ）を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

ただし、AA2の表面のpH=9であり、BET比表面積は1.0m²/gであった。

【0064】

《実施例 24》

AKP50の代わりに、表面のpH=8であり、BET比表面積が1.0m²/gのチタニア（チタニアY）を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

。

【0065】

《実施例 25》

AKP50の代わりに、住友化学工業（株）製のAA2（アルミナY）を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

AA2の表面のpH=9であり、BET比表面積は0.9m²/gであった。

【0066】

《実施例 26》

AKP50の代わりに、表面のpH=8であり、BET比表面積が0.9m²/gのチタニア（チタニアX）を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

。

【0067】

《比較例 5》

AKP50の代わりに、架橋型PPS（ポリフェニレンスルフィド、メデイアン径0.5 μ m）を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

架橋型PPSのBET比表面積は、上記と同じく7.4m²/gであり、表面のpH=6であった。

【0068】

《比較例 6》

AKP50の代わりに、シリカ粉を用いたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

シリカ粉には、旭硝子（株）製のサンスフェアNP30を用いた。シリカ粉のBET比表面積は40m²/g、シリカ粉の表面のpH=6であった。

【0069】

《比較例 7》

AKP50の代わりに、BET比表面積が10m²/g、表面のpH=6のアルミナ（アルミナX）を用いた。また、負極の作製において、結着剤BとしてのBM400Bと増粘剤としてのCMCの代わりに、人造黒鉛に対して8重量%のPVDFを用いた。ここで、PVDFには、正極の結着剤として用いたPVDF#1320を用いた。以上の他は、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり5 μ mである円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0070】

多孔膜層の構成を表1にまとめて示す。また、セパレータの厚みと負極に用いた結着剤の種類を表2にまとめて示す。さらに、作製した電池を以下に示す方法で評価し、その結果を表2～3に記す。

【0071】

【表1】

電池 No.	多孔膜層						
	接着箇所	膜厚 (μm)	フィラー		結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ($^{\circ}\text{C}$)	分解開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	正極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 2	負極	0.5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 3	負極	1	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 4	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 5	負極	10	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 6	負極	15	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 7	負極	20	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 8	負極	30	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 9	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 10	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 11	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 12	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 13	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 14	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
実施例 15	負極	5	AKP50	50	BM720H	なし	320
実施例 16	負極	5	AKP50	70	BM720H	なし	320
実施例 17	負極	5	AKP50	90	BM720H	なし	320
実施例 18	負極	5	AKP50	95	BM720H	なし	320
実施例 19	負極	5	AKP50	99	BM720H	なし	320
実施例 20	負極	5	AKP50	30	BM720H	なし	320
実施例 21	負極	5	TA300	97	BM720H	なし	320
実施例 22	負極	5	塩基性 PPS	97	BM720H	なし	320
実施例 23	負極	5	アミナ Z	97	BM720H	なし	320
実施例 24	負極	5	アミナ Y	97	BM720H	なし	320
実施例 25	負極	5	アミナ Y	97	BM720H	なし	320
実施例 26	負極	5	アミナ X	97	BM720H	なし	320
比較例 1	なし	-	-	-	-	-	-
比較例 2	セパレータ	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
比較例 3	負極	5	AKP50	97	CMC	なし	245
比較例 4	負極	5	AKP50	97	PVDF	174	360
比較例 5	負極	5	酸性 PPS	97	BM720H	なし	320
比較例 6	負極	5	シカ	97	BM720H	なし	320
比較例 7	負極	5	アミナ X	97	BM720H	なし	320

【0072】

[多孔膜層の密着性]

正極、負極またはセパレータ上に塗布後、乾燥して、得られた直後の多孔膜層の状態を目視観察した。欠け、クラックもしくは脱落の痕跡が見られたものを「NG」、状態が良好なものを「OK」として表2中に示した。

【0073】

[負極外観]

負極上に多孔膜層の原料ペーストを塗布後、乾燥して、多孔膜層が形成された直後の負極の状態を目視観察した。寸法変化などの不具合が見られたものを「変化あり」、その他を「変化なし」として表2中に示した。

【0074】

[多孔膜層の柔軟性]

正極と負極とを、ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回する際、正極、負極およびセパレータのいずれかに形成された多孔膜層の主に巻芯近くの状態を目視観察した。各電池に付き、10個ずつ捲回極板群を作製し、捲回によって欠け、ク

ラックもしくは脱落が生じた極板群の数量を表2中に示した。

【0075】

【表2】

電池 No.	セパレータ 厚み(μm)	負極 結着剤	多孔膜層		負極外観
			密着性	柔軟性 (不良数)	
実施例 1	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 8	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
実施例 9	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 10	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 11	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 12	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 13	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 14	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 15	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 16	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 17	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 18	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 19	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
実施例 20	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 21	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 22	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 23	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 24	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 25	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
実施例 26	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
比較例 1	20	BM400B+CMC	-	-	変化なし
比較例 2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
比較例 3	20	BM400B+CMC	OK	8	変化あり
比較例 4	20	BM400B+CMC	OK	5	変化なし
比較例 5	20	BM400B+CMC	OK	3	変化なし
比較例 6	20	BM400B+CMC	OK	4	変化なし
比較例 7	20	PVDF	OK	2	変化なし

【0076】

〔電池設計容量〕

電池ケースの直径18mmに対し、捲回極板群の直径は、挿入性を重視して16.5mmとした。この場合において、正極活物質1gあたりの容量を142mAhとして、正極重量から電池設計容量を求め、表3中に示した。

【0077】

〔電池の充放電特性〕

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2度の予備充放電を行い、45℃環境下で7日間保存した。その後、20℃環境下で、以下の2パターンの充放電を行った。

【0078】

(1) 第1パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧4.2V)

定電圧充電: 4.2V (終止電流100mA)

定電流放電: 400mA (終止電圧3V)

(2) 第2パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.2V)

定電圧充電: 4.2V (終止電流 100mA)

定電流放電: 4000mA (終止電圧 3V)

このときの充放電容量を表3中に示した。

【0079】

[釘刺し安全性]

充放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.25V)

定電圧充電: 4.25V (終止電流 100mA)

充電後の電池に対して、その側面から、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5mm/秒または180mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を表3中に示した。

【0080】

【表3】

電池 No.	電池							
	設計容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s		釘速度 180mm/s	
					到達温度		到達温度	
					1秒後 (℃)	90秒後 (℃)	1秒後 (℃)	90秒後 (℃)
実施例 1	1944	1941	1938	1819	72	91	70	88
実施例 2	2008	2010	2006	1879	76	89	69	93
実施例 3	2001	1999	1996	1881	71	92	74	94
実施例 4	1943	1941	1939	1821	74	94	72	89
実施例 5	1872	1875	1874	1759	68	88	76	90
実施例 6	1801	1799	1796	1688	69	96	69	96
実施例 7	1729	1730	1728	1622	77	90	70	91
実施例 8	1584	1581	1574	1386	73	94	75	96
実施例 9	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94
実施例 10	2094	2090	2086	1962	70	97	74	87
実施例 11	2014	2016	2012	1902	65	93	72	95
実施例 12	1873	1874	1870	1760	74	96	71	90
実施例 13	1800	1797	1792	1679	71	89	73	94
実施例 14	1656	1653	1649	1488	70	87	71	90
実施例 15	2016	1988	1961	1737	66	88	69	91
実施例 16	2015	1999	1989	1811	70	96	72	89
実施例 17	2017	2019	2015	1893	70	94	68	89
実施例 18	2014	2015	2009	1883	73	91	73	88
実施例 19	2015	2015	2010	1886	69	88	74	92
実施例 20	2017	1848	1822	1472	71	95	73	94
実施例 21	2014	2012	2005	1880	72	90	71	93
実施例 22	2014	2010	2002	1874	71	89	69	88
実施例 23	1944	1940	1938	1822	75	93	73	91
実施例 24	1944	1941	1937	1819	75	95	74	91
実施例 25	1942	1923	1889	1769	78	97	75	95
実施例 26	1939	1919	1881	1762	77	98	74	96
比較例 1	2015	2014	2003	1888	146	-	138	-
比較例 2	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93
比較例 3	2012	2014	2004	1880	88	146	76	100
比較例 4	2015	2016	2011	1896	78	141	73	94
比較例 5	2013	1837	1811	1789	83	149	82	147
比較例 6	2014	1796	1746	1704	87	154	88	151
比較例 7	2016	1961	1958	1819	70	93	69	90

【0081】

以下、評価結果について説明する。

まず、多孔膜層が存在しない比較例 1 では、釘刺し速度の如何に関わらず、1 秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜層を正極または負極上に形成した実施例 1 および 2 では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。

【0082】

全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池においてセパレータが広範囲に及んで溶融していた。ただし、実施例 1 および 2 については、多孔膜層がその原形を留めていた。このことから、多孔膜層の耐熱性が十分である場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱に対して膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止でき、過剰な発熱を防げるものと考えられる。

【0083】

一方、多孔膜層をセパレータ上に形成した比較例 2 では、釘刺し速度が遅い場合に発熱が促進されていることがわかる。比較例 2 の電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの溶融に伴い、多孔膜層も変形していることが確認できた。如何に多孔膜層自身に耐熱性があっても、多孔膜層を水平方向に支持する基板がセパレータであり、これが収縮もしくは溶融を起こす場合、セパレータの形状変化に多孔膜層が追従せざるを得ないと考えられる。

【0084】

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが接触（短絡）すると、ジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が溶融し、強固な短絡部を形成する。その結果、ジュール熱の発生が継続され、正極が熱的に不安定となる温度領域（160℃以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。

【0085】

また、釘刺し速度を減じた場合には、局部的な発熱の促進が観察できた。釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に到達するのが早まるものと考えられる。

一方、釘刺し速度を増して、単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積に分散されることになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に達しにくくなると考えられる。

【0086】

現在、各種用途において、リチウムイオン二次電池の安全性規格が厳しくなりつつある。そのような中で、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず、熱暴走を抑止することが可能な本発明は、極めて実用性が高いといえる。

【0087】

多孔膜層の厚みについては、多孔膜層の厚みが大きすぎる実施例 8 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するためには、多孔膜層の厚みを 0.5 ~ 20 μm とすることが望ましい。

【0088】

セパレータの厚みが大きすぎる実施例 14 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するには、セパレータの厚みを 8 ~ 30 μm とすることが望ましい。

【0089】

次に、多孔膜層における絶縁性フィラーの含有率について説明する。

絶縁性フィラーと結着剤との合計に占める絶縁性フィラーの含有率が少ない（結着剤が多い）実施例 20 では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、結着剤が過剰なた

め、フィラー粒子の隙間が十分に確保できなくなり、多孔膜層のイオン導電性が低下したためと考えられる。従って、本発明の効果を十分に具現化するには、絶縁性フィラーの含有率を50～99重量%とすることが望ましい。

【0090】

多孔膜層中の結着剤Aとして、CMCを用いた比較例3およびPVDFを用いた比較例4では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜層も変形していることが確認できた。

【0091】

比較例3では、短絡によるジュール熱により、CMC（分解開始温度245℃）が焼失して、多孔膜層の粘着性が損なわれたものと考えられる。また、比較例4では、PVDF（結晶融点174℃）の融解により、多孔膜層の変形が起こったものと考えられる。また、いずれの場合も、釘の貫通により、強固な短絡箇所が形成され、発熱を抑止できなかったものと考えられる。

【0092】

従って、多孔膜層には、それ自身の焼失や溶融が起こりにくい結着剤、具体的には結晶融点および分解開始温度という境界温度が250℃以上である結着剤を、少なくとも1種用いることが必須となる。表1の結果からは、非結晶性で耐熱性が高いアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子（熱分解開始温度320℃）を好ましく用い得ることが解る。

【0093】

アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子は、ゴム弾性を有する。この性質は、捲回極板群の構成において非常に有利に働くことになる。例えば、結着剤がゴム弾性を有する実施例4では、捲回後の多孔膜層は形状を十分に保持しており、不良なしとなっている。一方、比較例3および4では、多孔膜層の柔軟性の評価が芳しくない結果を示している。

【0094】

また、比較例3では、多孔膜層の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により、膨潤した結果であると考えられる。このような歩留の低い生産を回避するためには、多孔膜層には非水溶性の結着剤を用い、多孔膜層の原料ペーストの分散媒として水を用いないことが必須となる。より一般的には、負極活物質層の原料ペースト（負極ペースト）で用いる分散媒とは異なる分散媒を用いて多孔膜層を形成することが必須であるといえる。

【0095】

また、絶縁性フィラーとして、アルミナに代えてチタニアを用いた実施例21では、チタニアがアルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。

【0096】

次に、負極の構成について説明する。

比較例7に示すように、PVDFを用いると、負極における結着剤の含有量が多くなると得ざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減する。また、PVDFの性質に由来して、負極板が硬くなり、多孔膜層の柔軟性を活かすことができない。従って、SBRのようにゴム弾性を有し、少量でも十分な粘着性を負極活物質層に与え得る結着剤を、水溶性の結着剤（CMCなど）と併用することが望ましい。

【0097】

次に、一部の電池について、保存特性を評価した。結果を初期の充放電特性とともに表4に示す。

【保存特性】

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2度の予備充放電を行い、60℃環境下で20日間保存した。その後、20℃環境下で、以下の2パターンの充放電を行った。

【0098】

(1) 第1パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.2V)
 定電圧充電: 4.2V (終止電流 100mA)
 定電流放電: 400mA (終止電圧 3V)

(2) 第2パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.2V)
 定電圧充電: 4.2V (終止電流 100mA)
 定電流放電: 4000mA (終止電圧 3V)

このときの充放電容量を表4中に示した。

【0099】

【表4】

	初期充放電特性			60℃20日間保存後充放電特性		
	充電 (mAh)	放電		充電 (mAh)	放電	
		400mA (mAh)	4000mA (mAh)		400mA (mAh)	4000mA (mAh)
実施例 4	1941	1939	1821	1942	1940	1821
実施例 22	2010	2002	1874	2010	2002	1876
実施例 23	1940	1938	1822	1943	1941	1824
実施例 24	1941	1937	1819	1941	1940	1820
実施例 25	1923	1889	1769	1922	1891	1766
実施例 26	1919	1881	1762	1917	1878	1760
比較例 1	2014	2003	1888	1905	1901	1800
比較例 5	1837	1811	1789	1826	1797	1753
比較例 6	1796	1746	1704	1779	1722	1691

【0100】

実施例 4、22 と比較例 5、6 の保存特性の比較から、塩基性を有さない絶縁性フィラーを用いた場合には、塩基性を有する絶縁性フィラーを用いた場合に比べて、電池の保存特性が劣ることがわかる。有機フィラーを用いた実施例 22 であっても、フィラーが表面において塩基性を示し、かつ 250℃以上の耐熱性を有することから、初期特性および保存特性を十分に確保できている。一方、表面において塩基性を示さない絶縁性フィラーを用いた比較例 5 の電池では、多孔膜層を具備しない電池（比較例 1）よりも、初期特性および保存特性が低下している。表面において塩基性を示さないシリカを用いた比較例 6 でも同様の傾向が確認できた。

【0101】

比較例 5、6 では、釘刺し試験の結果が悪くなっている。これは、絶縁性フィラーがアルミナのように放熱性に優れないため、もしくは絶縁性フィラーが酸性を有するため、フィラーと結着剤との結合力が弱く、膜強度が小さいため、と考えられる。膜強度が小さいほど、釘刺しの衝撃により多孔膜層が破壊され易く、正極と負極との短絡が起こり易くなるものと考えられる。

【0102】

実施例 25～26 および実施例 23～24 の初期特性および保存特性を比較すると、BET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ である実施例 23～24 に比べ、実施例 25～26 では初期特性および保存特性が若干低くなっている。

【0103】

また、電池作製時の電解液の注液速度も、実施例 23 よりも、実施例 25 の方が遅く、1.6 倍の時間を要した。また、実施例 24 よりも、実施例 26 の注液速度の方が遅く、1.4 倍の時間を要した。一方、実施例 4 と実施例 23 とでは、注液速度がそれほど変わらず、実施例 21 と実施例 24 とでも、注液速度はそれほど変わらなかった。以上より、電解液の注液の容易さは、絶縁性フィラーの BET比表面積 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ を境に、大きく変化することがわかった。すなわち、絶縁性フィラーの BET比表面積は、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが生産性の点からも好ましいことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0104】

以上のように、本発明によれば、耐熱性に優れた多孔膜層を、従来の樹脂シートからなるセパレータと併用することにより、リチウムイオン二次電池において十分な安全性を確保することが可能となる。本発明は、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極を用いる場合に、特に有効である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池において十分な安全性を確保するとともに、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極を有効活用する。

【解決手段】 複合リチウム酸化物からなる正極、リチウムを保持しうる材料からなる負極、セパレータ、非水溶媒からなる電解液、ならびに正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、前記表面に接着された多孔膜層を具備し、多孔膜層は、絶縁性フィラーおよび結着剤Aからなり、前記フィラーは、表面において塩基性を示すとともにBET比表面積が $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、結着剤Aは、非水溶性であるとともに 250°C 未満の結晶融点および 250°C 未満の分解開始温度を有さず、負極が、結着剤Bおよび水溶性高分子からなる増粘剤を含み、結着剤Bは、スチレン単位およびブタジエン単位含むゴム性状高分子からなるリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-419968
受付番号	50302078907
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年12月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年12月17日

特願 2 0 0 3 - 4 1 9 9 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社